



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 AVR. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	L'ORÉAL BOULARD Denis 25-29 Quai Aulagnier 92600 ASNIERES France
Vos références pour ce dossier: OA03502/DB	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		Composition cosmétique comprenant un polymère filmogène amorphe et présentant un profil thermique particulier	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
Priorité N° 1	France	17 avr. 2003	0304825
Priorité N° 2	France	11 avr. 2003	0304593
Priorité N° 3	France	11 avr. 2003	0304571
4-1 DEMANDEUR			
Nom	L'ORÉAL		
Suivi par	BOULARD Denis		
Rue	14, rue Royale		
Code postal et ville	75008 PARIS		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Société anonyme		
N° SIREN	SA		
N° de téléphone	01.47.56.80.61		
N° de télécopie	01.47.56.73.88		
Courrier électronique	dboulard@recherche.loreal.com		
5C ADRESSE DE CORRESPONDANCE			
Nom	L'ORÉAL		
Rue	25-29 Quai Aulagnier		
Code postal et ville	92600 ASNIÈRES		
Pays	France		
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages Détails
Texte du brevet		textebrevet.pdf	47 D 39, R 7, AB 1
Dessins		dessins.pdf	

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		2222		
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES				
	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
064 Déclaration d'un droit de priorité	EURO	15.00	3.00	45.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	28.00	420.00
Total à acquitter	EURO			785.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, L'Oreal SA, C.Kromer

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

L'ORÉAL (Demandeur 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	19 décembre 2003	
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0351146	Dépôt sur support CD:
Vos références pour ce dossier	OA03502/DB	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	L'ORÉAL
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

Composition cosmétique comprenant un polymère filmogène amorphe et présentant un profil thermique particulier

DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	

EFFECTUE PAR

Effectué par:	C.Kromer
Date et heure de réception électronique:	19 décembre 2003 16:54:54
Empreinte officielle du dépôt	7D:8B:F2:4A:9A:F2:DA:D6:87:10:CD:AB:4F:E1:3D:4F:83:F7:0C:0C

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 26 bis, rue de Saint Petersbourg
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

La présente invention a pour objet une composition cosmétique ayant un profil thermique particulier qui présente un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur (Lf) est inférieure ou égale à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 10°C.

La composition selon l'invention peut être notamment une composition cosmétique
5 de revêtement des fibres kératiniques telles que les cils, les sourcils et les cheveux d'êtres humains, ou bien encore des faux-cils. L'invention a également pour objet un procédé de maquillage ou de soin des matières kératiniques.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage, encore
10 appelée mascara, une base de maquillage des fibres kératiniques ou base-coat, une composition à appliquer sur un maquillage, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement des fibres kératiniques. Plus spécialement, la composition selon l'invention est un mascara.

15 Il est connu de l'art antérieur des compositions de mascara dites recourbantes comprenant un mélange de cires et de polymère filmogène telles que les compositions décrites dans le document EP-B-0928607.

On connaît également du document WO 00/74519 l'utilisation d'organogélateurs dans des compositions de mascara afin de remplacer tout ou partie des cires pour
20 obtenir des propriétés de recourbement améliorées des cils.

Toutefois, de telles compositions ne permettent pas un recourbement optimale des cils.

D'autre part, il existe des dispositifs pour recourber les cils tels que les "recourbe-
25 cils". Un type de recourbe-cils consiste par exemple à pincer les cils entre les mâchoires d'une pince pour leur conférer une forme courbée avant le maquillage mais cette opération est délicate à réaliser.

D'autres recourbe-cils se présentent sous la forme de pince ou de brosse chauffantes, tels que décrites dans les documents US-5853010 ou JP 2000-
30 38314, pour une mise en forme du cil sous l'action de la chaleur. Ces instruments chauffants peuvent être appliqués sur des cils nus, mais l'effet recourbant obtenu est faible, ou sur des cils revêtus d'une composition de mascara quelconque. Dans ce dernier cas, il est fréquent qu'une partie de la composition de revêtement des cils soit éliminée sous l'action de la chaleur ou que les propriétés cosmétiques

de cette composition soient dégradées (par exemple le film de composition perd son homogénéité, les cils se collent ensemble), ce qui conduit à un maquillage inesthétique des fibres kératiniques.

- 5 Le but de la présente invention est de disposer d'une composition de revêtement des fibres kératiniques permettant un recourbement amélioré des cils, notamment sous l'action de la chaleur, et présentant de bonnes propriétés cosmétiques en particulier un dépôt homogène et une bonne tenue du recourbement dans le temps.
- 10 Cette composition peut être notamment utilisée en association avec un instrument chauffant, tel qu'une brosse chauffante, qui peut être appliquée sur les cils avant, pendant ou après que ceux-ci soient revêtus de la composition ou conditionnée dans un dispositif permettant d'appliquer la composition à chaud.
- 15 Les inventeurs ont découvert qu'un mascara présentant les propriétés décrites ci-dessus peut être obtenu en utilisant une composition présentant un profil thermique particulier.

- De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition cosmétique
- 20 comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable :
- i) au moins un composé, dit "premier composé" conférant à ladite composition un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 10 °C,
 - ii) au moins un polymère filmogène amorphe apte à former un film
- 25 hydrosoluble, ledit polymère filmogène amorphe étant présent en une teneur supérieure ou égale à la teneur en premier composé.

- Par «milieu physiologiquement acceptable », on entend un milieu non toxique et susceptible d'être appliqué sur les fibres kératiniques, telles que les cils, les
- 30 sourcils et les cheveux d'êtres humains, notamment compatible avec la zone oculaire.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une composition cosmétique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable :

- i) au moins un premier composé conférant à ladite composition un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 10 °C,
- ii) au moins un polymère filmogène amorphe apte à former un film hydrosoluble, ledit polymère filmogène amorphe étant présent en une teneur supérieure ou égale à la teneur en premier composé.

pour obtenir un film déposé sur les fibres kératiniques homogène et/ou présentant des propriétés de recourbement améliorées.

- 10 L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres kératiniques comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition telle que définie ci-dessus.

15 L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des matières kératiniques (telles que la peau, les lèvres ou les fibres kératiniques) comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable :

- i) au moins un premier composé conférant à ladite composition un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 20 °C,
- ii) au moins un polymère filmogène amorphe apte à former un film hydrosoluble.

25 , ladite composition étant, antérieurement, simultanément, ou postérieurement à son application, portée à une température supérieure ou égale à son point de fusion P_f , de préférence supérieure ou égale à sa température de fin de fusion T_f .

30 L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un polymère filmogène amorphe apte à former un film hydrosoluble, ladite composition étant simultanément ou postérieurement à son application, portée à une température supérieure ou égale à son point de fusion, de préférence supérieure ou égale à sa température de fin de fusion.

La composition peut être portée à une température supérieure ou égale à son point de fusion simultanément ou postérieurement à son application, notamment à l'aide d'un dispositif d'application comprenant des moyens de chauffage, tel qu'une
5 brosse chauffante.

Détermination du profil thermique de la composition

Le profil thermique de la composition selon l'invention est réalisé à l'aide d'un
10 calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METTLER.

Un échantillon de 5 à 10 mg de produit disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de -20 °C à 90 °C, à la vitesse de chauffe de 5 °C/ minute, puis est refroidi de 90 °C à -20 °C à une vitesse de
15 refroidissement de 5 °C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de -20 °C à 90 °C à une vitesse de chauffe de 5 °C/minute. Pendant la deuxième montée en température, on mesure la variation de la différence de puissance absorbée par le creuset vide et par le creuset contenant l'échantillon de produit en fonction de la température.

20

Le profil thermique de la composition selon l'invention présente au moins un pic de fusion étroit, qui présente en particulier une largeur de pic à mi-hauteur L_f inférieure ou égale à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 10°C.

Dans le cas où le profil thermique de la composition comporte plusieurs pics de
25 fusion, on considère, comme "pic de fusion de la composition", le pic de fusion de L_f inférieure ou égale à 20°C, de préférence inférieure ou égale 10°C, présentant la température de début de fusion la plus basse. Les paramètres de point de fusion, amplitude de température (ΔT), températures de début et de fin de fusion décrits ci-après sont déterminés à partir de ce pic.

30

De préférence, le profil thermique de la composition selon l'invention présente un pic de fusion dont la largeur de pic à mi-hauteur L_f va de 0,5°C à 20°C, de préférence de 0,5 à 10°C, mieux, de 1 °C à 10°C et mieux allant de 2°C à 5°C.

La mi-hauteur du pic de fusion peut être déterminée sur la base de la demi distance entre une droite reliant deux portions planes du profil thermique de part et d'autre du pic de fusion, et le sommet du pic.

- 5 Le pic de fusion peut également présenter un point de fusion P_f allant de 20°C à 80°C, de préférence allant de 25°C à 75°C et mieux de 35°C à 60°C. Le point de fusion du pic considéré est la valeur de la température correspondant au sommet du pic de la courbe représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la température.

10

Le pic de fusion peut en particulier présenter une faible amplitude de température $\Delta T = T_f - T_o$ inférieure ou égale à 30°C, de préférence allant de 1°C à 30°C, mieux de 2 °C à 25°C et mieux allant de 3°C à 20°C, T_o étant la température de début de fusion correspondant à la température mesurée lorsque 5% de l'enthalpie de fusion est consommée et T_f étant la température de fin de fusion qui correspond à la température mesurée lorsque 95% de l'enthalpie de fusion a été consommée.

15

De préférence, la température de début de fusion de la composition T_o est supérieure ou égale à 10°C, elle va par exemple de 10°C à 50°C, mieux supérieure ou égale à 15°C, par exemple allant de 15°C à 45°C et mieux encore, supérieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 20°C à 40°C.

20

Avantageusement, la température de fin de fusion de la composition T_f est inférieure ou égale à 90°C, de préférence allant de 35°C à 90°C, mieux inférieure ou égale à 80°C, par exemple allant de 40°C à 80°C et mieux encore, inférieure ou égale à 70°C, par exemple allant de 40°C à 70°C et encore mieux, allant de 40 à 60°C.

25

Les compositions ayant de telles caractéristiques (notamment de faible amplitude ΔT) présentent la particularité, lorsqu'elles sont chauffées à une température supérieure à leur point de fusion P_f , de préférence à une température supérieure ou égale à leur température de fin de fusion (T_f), de passer d'un état souple ou mou (température supérieure à P_f) à un état semi-rigide (semi-cristallin) (température inférieure à P_f) en un temps très court.

30

Ainsi, il est possible de procéder à une mise en forme des cils revêtus d'une telle composition sous l'action d'une source de chaleur (telle qu'une brosse chauffante) présentant une température supérieure ou égale au point de fusion de la composition, et ce rapidement.

5

De préférence, le profil thermique de la composition selon l'invention présente un pic de fusion unique.

10 1) Composé conférant à la composition un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 20 °C.

De préférence, le composé conférant à la composition un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 20 °C, de préférence inférieure ou égale à 10°C (ou premier composé) a lui -
15 même un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 20 °C, de préférence inférieure ou égale à 10°C.

Ce premier composé est avantageusement choisi parmi les cires, les polymères semi-cristallins, les huiles épaissies par un agent structurant et leurs mélanges.

20 Ce premier composé peut être présent en une teneur allant de 1% à 60%, de préférence de 3% à 55%, mieux de 5% à 50% et encore mieux de 10 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans la présente demande, une cire est un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant
25 un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 120 °C. En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

30

Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER. Un échantillon de 15 mg de produit disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de 0°C à 120°C,

à la vitesse de chauffe de 10°C/ minute, puis est refroidi de 120°C à 0°C à une vitesse de refroidissement de 10°C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de 0°C à 120°C à une vitesse de chauffe de 5°C/minute. Pendant la deuxième montée en température, on mesure la variation
5 de la différence de puissance absorbée par le creuset vide et par le creuset contenant l'échantillon de produit en fonction de la température. Le point de fusion du composé est la valeur de la température correspondant au sommet du pic de la courbe représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la température.

10

Les cires susceptibles d'être utilisées dans la composition selon l'invention peuvent être choisies parmi les cires, solides et rigides à température ambiante d'origine animale, végétale, minérale ou de synthèse et leurs mélanges. Les cires peuvent avoir un point de fusion allant de 30 °C à 80 °C environ, de préférence
15 allant de 30°C à 70°C et mieux allant de 35°C à 65°.

De préférence, la cire est choisie parmi la cire d'olive obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique telle que la Phytowax Olive 18L57 (point de fusion Pf = 58,6°C) commercialisée par la société Sophim, l'alcool
20 stéarique (point de fusion Pf = 60°C), le stéarate de stéaryle (point de fusion Pf = 57°C), le benzoate de stéaryle (point de fusion Pf = 40°C), le ditriméthylolpropanetettrastéarate (point de fusion Pf = 46°C), la cire Licowax KST (acides gras de cire de Montan polyéthoxylés) de la société Clariant (point de fusion Pf = 55°C), le ditriméthylolpropanetettrabéhénate (point de fusion Pf =
25 67,5°C), la cire de dioctadecylcarbonate (point de fusion Pf = 57°C) et leurs mélanges.

Ce composé peut être présent en une teneur allant de 1% à 60%, de préférence de 3% à 55%, mieux de 5% à 50% et encore mieux de 10 à 40% en poids par
30 rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut comprendre avantageusement un polymère semi-cristallin.

C'est pourquoi, un objet de la présente invention est aussi une composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable

- 5 i) au moins un polymère semi-cristallin conférant à la composition un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 20 °C et
 - ii) au moins un polymère filmogène amorphe apte à former un film hydrosoluble.
- 10 La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une composition cosmétique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable :
- iii) au moins un polymère semi-cristallin conférant à ladite composition un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 20 °C,
 - 15 iv) au moins un polymère filmogène amorphe apte à former un film hydrosoluble,

pour obtenir un film déposé sur les fibres kératiniques homogène et/ou présentant des propriétés de recourbement améliorées.

- 20 Par "polymère semi-cristallin", on entend des polymères comportant une partie cristallisable, une chaîne pendante cristallisable ou une séquence cristallisable dans le squelette, et une partie amorphe dans le squelette et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide). Lorsque la partie cristallisable est sous forme
- 25 d'une séquence cristallisable du squelette polymérique, la partie amorphe du polymère est sous forme de séquence amorphe ; le polymère semi-cristallin est dans ce cas un copolymère séquencé par exemple du type dibloc, tribloc ou multibloc, comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe. Par "séquence", on entend généralement au moins 5 motifs
- 30 de répétition identiques. La ou les séquences cristallisables sont alors de nature chimique différente de la ou des séquences amorphes.

Le polymère semi-cristallin utilisable dans la composition selon l'invention a un point de fusion supérieur ou égal à 20°C (notamment allant de 20°C à 80°C), de

préférence allant de 30°C à 70°C et mieux de 35°C à 65°C. Ce point de fusion est une température de changement d'état du premier ordre.

Le point de fusion peut être mesurée par toute méthode connue et en particulier à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C) tel que décrit plus haut.

5

De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins auxquelles s'applique l'invention présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 1 000.

- 10 De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention ont une masse moléculaire moyenne en nombre \bar{M}_n allant de 2 000 à 800 000, de préférence de 3 000 à 500 000, mieux de 4 000 à 150 000, notamment inférieure à 100 000, et mieux de 4 000 à 99 000. De préférence, ils présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 5 600, allant
- 15 par exemple de 5 700 à 99 000.

- Par "chaîne ou séquence cristallisable", on entend au sens de l'invention une chaîne ou séquence qui si elle était seule passerait de l'état amorphe à l'état cristallin, de façon réversible, selon qu'on est au-dessus ou en dessous de la
- 20 température de fusion. Une chaîne au sens de l'invention est un groupement d'atomes, pendant ou latéral par rapport au squelette du polymère. Une séquence est un groupement d'atomes appartenant au squelette, groupement constituant un des motifs répétitif du polymère. Avantageusement, la "chaîne pendante cristallisable" peut être une chaîne comportant au moins 6 atomes de carbone.

25

- De préférence, la ou les séquences ou chaînes cristallisables des polymères semi-cristallins représentent au moins 30 % du poids total de chaque polymère et mieux au moins 40 %. Les polymères semi-cristallins de l'invention à séquences cristallisables sont des polymères, séquencés ou multiséquencés. Ils peuvent être
- 30 obtenus par polymérisation de monomère à double liaisons réactives (ou éthyléniques) ou par polycondensation. Lorsque les polymères de l'invention sont des polymères à chaînes latérales cristallisables, ces derniers sont avantageusement sous forme aléatoire ou statistique.

De préférence, les polymères semi-cristallins utilisables dans la composition selon l'invention sont d'origine synthétique. En outre, ils ne comportent pas de squelette polysaccharidique. De façon générale, les motifs (chaînes ou séquences) cristallisables des polymères semi-cristallins selon l'invention, proviennent de monomère(s) à séquence(s) ou chaîne(s) cristallisable(s), utilisé(s) pour la fabrication des polymères semi-cristallins.

Les polymères semi-cristallins utilisables dans la composition selon l'invention sont en particulier :

- les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée, notamment ceux dont les monomères sont décrits dans EP-A-0 951 897,
 - les polycondensats et notamment de type polyester, aliphatique ou aromatique ou copolyester aliphatique/aromatique,
 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable et les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable, comme ceux décrits dans le document US-A-5 156 911,
 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable en particulier à groupement(s) fluoré(s) tels que décrits dans le document WO-A-01/19333,
- et leurs mélanges. Dans ces deux derniers cas, la ou les chaînes latérales ou séquences cristallisables sont hydrophobes.

A) Polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables

On peut citer en particulier ceux définis dans le document US-A-5156911 et WO-A-01/19333. Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne latérale hydrophobe cristallisable.

Ces homo- ou co-polymères sont de toute nature du moment qu'ils présentent les conditions indiquées précédemment.

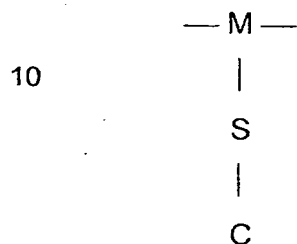
Ils peuvent résulter :

- de la polymérisation notamment radicalaire d'un ou plusieurs monomères à double(s) liaison(s) réactive(s) ou éthyléniques vis-à-vis d'une polymérisation, à savoir à groupe vinylique, (méth)acrylique ou allylique.

- de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères porteurs de groupes co-réactifs (acide carboxylique ou sulfonique, alcool, amine ou isocyanate), comme par exemple les polyesters, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyurées, les polyamides.

5

D'une façon générale, ces polymères sont choisis notamment parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) qui peut être représenté par la formule X :



10

15 avec M représentant un atome du squelette polymérique, S représentant un espaceur, C représentant un groupe cristallisable.

Les chaînes « -S-C » cristallisables peuvent être aliphatiques ou aromatiques, éventuellement fluorées ou perfluorées. « S » représente notamment un groupe
20 $(\text{CH}_2)_n$ ou $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ ou (CH_2O) , linéaire ou ramifié ou cyclique, avec n entier allant de 0 à 22. De préférence « S » est un groupe linéaire. De préférence, « S » et « C » sont différents.

Lorsque les chaînes « -S-C » cristallisables sont des chaînes aliphatiques
25 hydrocarbonées, elles comportent des chaînes alkyle hydrocarbonées à au moins 11 atomes de carbone et au plus 40 atomes de carbone et mieux au plus 24 atomes de carbone. Il s'agit notamment de chaînes aliphatiques ou chaînes alkyle possédant au moins 12 atomes de carbone et de préférence, il s'agit de chaînes alkyles en C_{14} - C_{24} . Lorsqu'il s'agit de chaînes alkyle fluorées ou perfluorées, elles
30 comportent au moins 6 atomes de carbone fluorés et notamment au moins 11 atomes de carbone dont au moins 6 atomes de carbone sont fluorés.

Comme exemple de polymères ou copolymères semi-cristallins à chaîne(s) cristallisable(s), on peut citer ceux résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères suivants : les (méth)acrylates d'alkyle saturés avec le groupe alkyle en C₁₄-C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle avec un groupe alkyle perfluoro en C₁₁-C₁₅, les N-alkyl (méth)acrylamides avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ (avec au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle), les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ et au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle, les alpha-oléfines en C₁₄ à C₂₄ comme par exemple l'octadécène, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.

Lorsque les polymères résultent d'une polycondensation, les chaînes cristallisables hydrocarbonées et/ou fluorées telles que définies ci-dessus, sont portées par un monomère qui peut être un diacide, un diol, une diamine, un diisocyanate.

Lorsque les polymères sont des copolymères, ils contiennent, en plus, de 0 à 50% de groupes Y ou Z résultant de la copolymérisation :

α) de Y qui est un monomère polaire ou non polaire ou un mélange des deux :
. Lorsque Y est un monomère polaire, c'est soit un monomère porteur de groupes polyoxyalkylénés (notamment oxyéthyléné et/ou oxypropyléné), un (méth)acrylate d'hydroxyalkyle comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylamide, un N-alkyl(méth)acrylamide, un N,N-dialkyl(méth)acrylamide comme par exemple le N,N-diisopropylacrylamide ou la N-vinyl-pyrrolidone (NVP), le N-vinyl caprolactame, un monomère porteur d'au moins un groupe acide carboxylique comme les acides (méth)acryliques, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ou porteur d'un groupe anhydride d'acide carboxylique comme l'anhydride maléique, et leurs mélanges.

- . Lorsque Y est un monomère non polaire il peut être un ester du type (méth)acrylate d'alkyle linéaire ramifié ou cyclique, un ester vinylique, un alkyl vinyl éther, une alpha-oléfine, le styrène ou styrène substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, comme l' α -méthylstyrène, un macromonomère du type
- 5 polyorganosiloxane à insaturation vinylique.

Par "alkyle", on entend au sens de l'invention un groupement saturé notamment en C₈ à C₂₄, sauf mention expresse, et mieux en C₁₄ à C₂₄.

- 10 β) de Z qui est un monomère polaire ou un mélange de monomères polaires. Dans ce cas, Z a la même définition que le "Y polaire" défini ci-dessus.

- De préférence, les polymères semi-cristallins à chaîne latérale cristallisable sont des homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un
- 15 groupe alkyle tel que défini ci-dessus, et notamment en C₁₄-C₂₄, des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile de préférence de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxyéthyl (méth)acrylate et leurs mélanges.

- 20 *B) Les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable*
Ces polymères sont notamment des copolymères séquencés constitués d'au moins 2 séquences de nature chimique différente dont l'une est cristallisable.

- On peut utiliser les polymères séquencés définis dans le brevet US-A-5 156
- 25 911 ;

- Les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :

- . cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène, norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2), 5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène,
- 30 5,6-diméthylnorbornène, 5,5,6-triméthyl norbornène, 5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène, 5-benzylnorbornène, 5-vinyl norbornène, 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène, dicyclopentadiène ou leurs mélanges,

. avec l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-éicosène ou leurs mélanges,
. et en particulier les copoly(éthylène/norbornène) blocs et les terpolymères (éthylène/propylène/éthylidène-norbornène) blocs. On peut aussi utiliser ceux
5 résultants de la copolymérisation séquencée d'au moins 2 α -oléfines en C_2 - C_{16} et mieux en C_2 - C_{12} et encore mieux en C_4 - C_{12} tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

- Les copolymères peuvent être des copolymères présentant au moins une
10 séquence cristallisable, le reste du copolymère étant amorphe (à température ambiante). Ces copolymères peuvent, en outre, présenter deux séquences cristallisables de nature chimique différente. Les copolymères préférés sont ceux qui possèdent à la fois à température ambiante, une séquence cristallisable et une séquence amorphe à la fois hydrophobe et lipophile réparties séquentiellement ;
15 on peut citer par exemple les polymères possédant une des séquences cristallisables et une des séquences amorphes suivantes :

. Séquence cristallisable par nature : a) polyester comme les poly(alkylène téréphtalate), b) polyoléfine comme les polyéthylènes ou polypropylènes.
20 . Séquence amorphe et lipophile comme les polyoléfines ou copoly(oléfine)s amorphes telles que le poly(isobutylène), le polybutadiène hydrogéné, le poly(isoprène) hydrogéné.

Comme exemple de tels copolymères à séquence cristallisable et à séquence
25 amorphe distinctes, on peut citer :

α) les copolymères séquencés poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(butadiène), utilisés de préférence hydrogénés, tels que ceux décrits dans l'article "Melting behavior of poly(ϵ -caprolactone)-block-polybutadiène copolymers" de S. Nojima,
30 Macromolécules, 32, 3727-3734 (1999).

β) les copolymères séquencés poly(butylène-téréphtalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article "Study of

morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin et al., Polymer Bulletin, 34, 117-123 (1995).

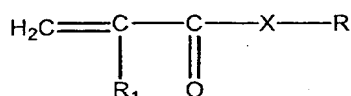
- γ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., Macromolecules, 26, 4640-4645 (1993) et "Polymer aggregates with crystalline cores : the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" de P. Richter et al., Macromolécules, 30, 1053-1068 (1997).
- 5
- 10 δ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général "Crystallization in block copolymers" de I.W. Hamley, Advances in Polymer Science, vol 148, 113-137 (1999).

- Les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention peuvent être ou non réticulés en partie du moment que le taux de réticulation ne gêne pas leur dissolution ou dispersion dans la phase grasse liquide éventuellement présente dans la composition par chauffage au-dessus de leur température de fusion. Il peut s'agir alors d'une réticulation chimique, par réaction avec un monomère multifonctionnel lors de la polymérisation. Il peut aussi s'agir d'une réticulation physique qui peut alors être due soit à l'établissement de liaisons type hydrogène ou dipolaire entre des groupes portés par le polymère comme par exemple les interactions dipolaires entre ionomères carboxylates, ces interactions étant en faible quantité et portées par le squelette du polymère ; soit à une séparation de phase entre les séquences cristallisables et les séquences amorphes, portées par le polymère.
- 15
- 20
- 25

De préférence, les polymères semi-cristallins de la composition selon l'invention sont non réticulés.

- 30 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère est choisi parmi les copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄ à C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C₁₁ à C₁₅, les N alkyl (méth)acrylamides en

- C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les alphaoléfines en C₁₄ à C₂₄, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, avec au moins
- 5 un ester ou amide d'acide monocarboxylique en C₁ à C₁₀ fluoré ou non fluoré, qui peut être représenté par la formule suivante :



- 10 dans laquelle R₁ est H ou CH₃, R représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ fluoré ou non fluoré et X représente O, NH ou NR₂, où R₂ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ fluoré ou non fluoré.

- Selon un mode plus particulier de réalisation de l'invention, le polymère est issu
- 15 d'un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄ à C₂₂.

- A titre d'exemple particulier de polymère semi-cristallin utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits Intelimer[®] de la société
- 20 Landec décrits dans la brochure "Intelimer[®] polymers". Ces polymères sont sous forme solide à température ambiante (25°C). Ils sont porteurs de chaînes latérales cristallisables et présentent la formule X précédente.

- Les polymères semi-cristallins peuvent être notamment : ceux décrits dans les
- 25 exemples 3, 4, 5, 7, 9, 13 du brevet US-A-5 156 911 à groupement -COOH, résultant de la copolymérisation d'acide acrylique et d'alkyl(méth)acrylate en C₅ à C₁₆ et plus particulièrement de la copolymérisation :

- . d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et d'isodécylacrylate dans un rapport pondéral 1/16/3,
- 30 . d'acide acrylique et de pentadécylacrylate dans un rapport pondéral 1/19,
- . d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate, éthylacrylate dans un rapport pondéral 2,5/76,5/20,



. d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et de méthylacrylate dans un rapport pondéral 5/85/10,

. d'acide acrylique et de octadécyilméthacrylate dans un rapport pondéral 2,5/97,5 ,

- 5 . d'hexadécylacrylate, de monométhyl éther de méthacrylate polyéthylèneglycol à 8 motifs d'éthylèneglycol, et d'acide acrylique dans un rapport pondéral 8,5/1/0,5.

On peut aussi utiliser le structure « O » de National Starch tel que celui décrit dans le document US-A-5 736 125 de point de fusion 44°C ainsi que les polymères
10 semi-cristallins à chaînes pendantes cristallisables comportant des groupements fluorés tels que décrits dans les exemples 1, 4, 6, 7 et 8 du document WO-A-01/19333.

On peut également utiliser les copolymères de (méth)acrylates d'alkyles à greffons
15 polydiméthylsiloxane tels que le copolymère de stéaryl acrylate à greffons polydiméthylsiloxane (point de fusion d'environ 30°C) ou le copolymère de béhényl acrylate à greffons polydiméthylsiloxane (point de fusion d'environ 49°C) commercialisés par la société SHIN-ETSU sous les dénominations respectives KP-561 et KP 562 (nom CTFA : acrylates/dimethicone).

20

On peut encore utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation d'acrylate de stéaryle et d'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans le document US-A-5 519 063 ou EP-A-550745.

On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation
25 de l'acrylate de béhényle et de l'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans les documents US-A-5519063 et EP-A-550745.

Polymère filmogène amorphe

- 30 Le polymère filmogène amorphe de la composition selon l'invention est apte à former un film hydrosoluble.

Dans la présente demande, on entend par "polymère amorphe filmogène apte à former un film" un polymère susceptible de former, à température ambiante (25

°C), à lui seul ou en présence d'agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

5 Par polymère ou composition "apte à former un film hydrosoluble", on entend un polymère ou une composition susceptibles de former un film soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active de polymère ou de composition au moins supérieure à 1%, de préférence supérieure ou égale à 2%, et mieux encore, supérieure ou égale à 5%, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique.

15 Le polymère filmogène amorphe utilisable dans la présente invention peut être un copolymère ou un homopolymère. Le polymère amorphe est un polymère thermoplastique.

20 Par composé amorphe au sens de l'invention, on entend un polymère qui ne présente pas de changement d'état solide / liquide de type 1^{er} ordre. Cela signifie que le polymère n'est pas caractérisé par une température de fusion. Cette caractéristique peut être vérifiée par toute méthode connue et en particulier par DSC.

25 Le polymère amorphe possède avantageusement une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 38°C, de préférence supérieure ou égale à 25°C, mieux supérieure ou égale à 30°C, encore mieux supérieure ou égale à 40°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, pouvant aller jusqu'à 120°. La température de transition vitreuse peut être mesurée par DSC.

30 Le polymère amorphe présente une masse moléculaire moyenne en poids avantageusement inférieur à 200 000, par exemple allant de 10 000 à 50 000.

Le polymère amorphe est de préférence choisis parmi les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'au moins un acide dicarboxylique avec au moins un polyol, notamment des diols.



L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norbornane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalenedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalenedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

20

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

25

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement $-\text{SO}_3\text{M}$, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH_4^+ ou un ion métallique, comme par exemple un ion Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement $-\text{SO}_3\text{M}$.

30

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-\text{SO}_3\text{M}$ tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les

noyaux benzène, naphthalène, anthracène, diphenyl, oxydiphenyl, sulfonyldiphenyl, méthylènediphenyl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$: l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels polymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ® par la société NOVEON tels que L'AQ 29S de Tg égale à 29°C, l'AQ 55S de Tg égale à 55°C, l'AQ 38S de Tg égale à 38°C, l'AQ 48 Ultra de Tg égale à 48°C et leurs mélanges.

La solubilité du polymère en milieu aqueux (eau ou mélange eau et solvants hydroalcoliques) peut être ajustée par neutralisation partielle ou totale des chaînes sulfoniques pendantes.

A titre de polymères filmogènes amorphes susceptibles de former un film hydrosoluble, on peut encore citer

- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;
- les polymères de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ;
- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates, par exemple le polyméthacrylate de sodium fabriqué ou commercialisé par la société VANDERBILT sous la référence commerciale DARVAN 7;
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de



vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;

- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :

- 5 . les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
- . les alginates et les carraghénanes ;
- . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
- . la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;
- 10 . l'acide désoxyribonucléique ;
- . les mucopolysaccharides tels que l'acide hyaluronique, les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

Le polymère filmogène amorphe peut être présent en une quantité allant de 0,1 à 15 40% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 5 à 30% en poids, et mieux de 10 à 20% en poids.

De préférence, le polymère filmogène amorphe est présente en une teneur au moins égale à la teneur en polymère semi-cristallin. En particulier, le polymère 20 semi-cristallin et le polymère filmogène amorphe sont présent en un rapport pondéral polymère filmogène amorphe sur polymère semi-cristallin allant de 0,3 à 3, de préférence de 0,6 à 2 et mieux de 0,9 à 1,5.

La composition peut également comprendre une huile ou une huile épaissie par 25 un agent structurant.

Dans le cas où la composition comprend des polymères semi cristallins tels que décrits ci-dessus, ces derniers peuvent jouer le rôle d'agents structurants. L'agent structurant peut également être choisi parmi les gélifiants lipophiles conventionnellement utilisés en cosmétique.

30

Par « huile », on entend un corps gras liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760mm de Hg soit 105 Pa).

L'huile peut être choisi parmi toutes les huiles physiologiquement acceptables et en particulier cosmétiquement acceptables, notamment les huiles minérales, animales, végétales, synthétiques ; en particulier les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées volatiles ou non volatiles et leurs mélanges. Plus
 5 précisément, par « huile hydrocarbonée », on entend une huile comportant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique. Généralement, l'huile présente une viscosité de 0,5 à 100 000 mPa.s, de préférence de 50 à 50 000 mPa.s et de préférence encore de 100 à
 10 300 000 mPa.s.

A titre d'exemple d'huile utilisable dans l'invention, on peut citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ;
- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 24 atomes de carbone comme les triglycérides des acides
 15 heptanoïque ou octanoïque ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, de beurre
 20 de karité
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, les polybutènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parleam ;
- les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme les huiles
 25 de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone avec $R_1 + R_2 \geq 10$ comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, le stéarate d'octyl 2-dodécyle, l'érucate
 30 d'octyl 2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le tridecyl trimellitate ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octyl hydroxy stéarate, l'hydroxy stéarate d'octyl dodécyle, le diisostéaryl malate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentyl glycol, le



diisononanoate de diéthylène glycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétra-isostéarate de pentaérythrytle ;

- des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyl décanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool oléique ;

5 - les huiles fluorées éventuellement partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées;

- les huiles siliconées comme les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements

10 triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxysiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényl éthyl triméthyl-siloxysilicates,

- leurs mélanges.

15 A titre de gélifiants lipophiles conventionnellement utilisés en cosmétique, on peut citer par exemple les gélifiants lipophiles minéraux tels que les argiles ou les silices, les gélifiants lipophiles organiques polymériques tels que organopolysiloxanes élastomériques partiellement ou totalement réticulés, les copolymères séquencés, du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène), les
20 polyamides et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut se présenter sous forme de phase continue aqueuse ou anhydre ou sous forme d'émulsion eau-dans-huile, huile-dans-eau ou dispersion eau-dans-huile ou huile-dans-eau.

25 La phase grasse totale de la composition formée le polymère semi-cristallin et/ou l'huile épaissie par un agent structurant et un corps gras additionnel, peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1% à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5% à 50% en poids, et préférentiellement allant de 1% à 40% en poids.

30

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une phase aqueuse qui peut être constituée essentiellement d'eau. Elle peut comprendre également un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols

ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄. La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant organique miscible à l'eau) peut représenter de 5 % à 95% en poids, par rapport au poids total de la composition.

La phase aqueuse de la composition peut être épaissie par un agent épaississant. Parmi les agents épaississants de phase aqueuse utilisables selon l'invention, on peut citer les épaississants celluloses, les argiles, les polysaccharides, les polymères acryliques, les polymères associatifs et leurs mélanges.

Comme agent épaississant hydrophile, on peut citer en particulier les copolymères AMPS/acrylamide de type SEPIGEL ou SIMULGEL commercialisés par la société SEPPIC.

Dans la composition selon l'invention, la teneur en agent épaississant de phase aqueuse peut aller de 0,1 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 % à 10 %, et mieux de 1 à 5% en poids.

La composition peut comprendre des agents tensioactifs non ioniques, anioniques, cationiques, amphotériques ou encore des émulsionnants tensioactifs. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p. 333-432, 3^{ème} édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p. 347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques, amphotériques et non ioniques.

Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C₁-C₆ alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges, les esters d'acides gras et de glycérol tels que les mono et distéarate de glycéryle (Tegin M de la société

Goldschmidt), les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et de polyéthylène glycol (pouvant comprendre de 1 à 150 motifs d'éthylèneglycol) comme le monostéarate de glycéryle oxyéthyléné (30 OE) (Tagat S de la société Goldschmidt),

- 5 - parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C₁₆-C₃₀ neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles,
10 les colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 15 % en poids.

Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et
15 les nacres.

" Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium,
20 ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

25 Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

30

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinaléine, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un polymère filmogène additionnel distinct du polymère filmogène amorphe apte à former un film hydrosoluble et du polymère semi-cristallin.

- 5 Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

- 10 Le polymère filmogène peut être dispersé sous forme de particules solides dans une phase aqueuse de la composition ou bien encore solubilisé ou dispersé sous forme de particules solides dans une phase grasse liquide. La composition peut comprendre un mélange de ces polymères. Lorsque le polymère filmogène se présente sous forme de particules solides, ces particules peuvent présenter une
- 15 taille moyenne de particules allant de 5 nm à 600 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

- Le polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux
- 20 de 1 % à 30 % en poids.

- Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

- 25 Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

- 30 Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

5

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

10

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1 - C_{30} , de préférence en C_1 - C_{20} , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6 - C_{10} , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2 - C_6 .

15

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

20

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

25

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

30

Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₂-C₁₂. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

Il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

20

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyester, les polyester amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

25 Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

30 Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et leurs mélanges.

Selon un premier mode de réalisation, le polymère filmogène additionnel peut être présent sous la forme de particules en dispersion aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

5

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations NEOCRYL XK-90[®], NEOCRYL A-1070[®], NEOCRYL A-1090[®], NEOCRYL BT-62[®], NEOCRYL A-1079[®], NEOCRYL A-523[®] par la société AVECIA-NEORESINS, DOW LATEX 432[®] par la société DOW CHEMICAL, DAITOSOL 5000 AD[®] par la société DAITO KASEY KOGYO; SYNTRAN 5760, SYNTRAN 5190 et SYNTRAN 5170 commercialisés par la société INTERPOLYMER ou bien encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations NEOREZ R-981[®], NEOREZ R-974[®] par la société AVECIA-NEORESINS, les AVALURE UR-405[®], AVALURE UR-410[®], AVALURE UR-425[®], AVALURE UR-450[®], SANCURE 875[®], SANCURE 861[®], SANCURE 878[®], SANCURE 2060[®] par la société GOODRICH, IMPRANIL 85[®] par la société BAYER, AQUAMERE H-1511[®] par la société HYDROMER,

20 Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut également utiliser les dispersions de polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyurées, les polyesterers, les polyesteramides et/ou les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés polymères hybrides.

Selon une autre variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène additionnel peut être présent dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques. Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 105 Pa), composée d'un

30

ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux.

De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être
5 choisies parmi les huiles citées précédemment.

Selon un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être présent sous forme de particules, stabilisées en surface, dispersées dans la phase grasse liquide.

10

La dispersion de particules de polymère stabilisées en surface peut être fabriquée comme décrit dans le document EP-A-749747.

15

Les particules de polymère peuvent être stabilisées en surface grâce à un stabilisant qui peut être un polymère séquencé, un polymère greffé, et/ou un polymère statistique, seul ou en mélange.

20

Des dispersions de polymère filmogène dans la phase grasse liquide, en présence d'agent stabilisants, sont notamment décrites dans les documents EP-A-749746, EP-A-923928, EP-A-930060 dont le contenu est incorporé à titre de référence dans la présente demande.

25

La taille des particules de polymères en dispersion soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase grasse liquide, peut aller de 5 nm à 600 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

Selon un quatrième mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être solubilisé dans la phase grasse liquide, on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble.

30

A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester

vinyle déjà présent), une α -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

5

Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

10

Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les homopolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

30

De tels homopolymères liposolubles peuvent être choisis parmi le polystéarate de vinyle, le polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, le poly(méth)acrylate de stéaryle, le polylaurate de vinyle, le poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être
5 réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

Les copolymères et homopolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2262303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence
10 de 4.000 à 200.000.

Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C_2 - C_{20} , comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou
15 ramifié, saturé ou non en C_1 à C_8 comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C_2 à C_{40} et mieux en C_3 à C_{20} . A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de
20 VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

La composition selon l'invention peut comprendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel
25 agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement
30 utilisé en cosmétique tels que les charges, les antioxydants, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les plastifiants, les actifs cosmétiques comme par exemple des émollients, des hydratants, des vitamines, des filtres solaires, et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition en une teneur allant de 0,01 à 10 %, du poids total de la composition.

Les charges peuvent être choisies parmi celles bien connues de l'homme du métier et couramment utilisées dans les compositions cosmétiques. Les charges peuvent être minérales ou organiques, lamellaires ou sphériques. On peut citer le

5 talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide comme le Nylon® (Orgasol de chez Atochem), de poly- β -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène comme le Téflon®, la lauroyl-lysine, l'amidon, le

10 nitrure de bore, les micro sphères creuses polymériques expansées telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), les poudres acryliques telles que le polytrap® (Dow Corning), les

particules de polyméthacrylate de méthyle et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le

15 carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (SILICA BEADS® de MAPRECOS), les microcapsules de verre

ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18

atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

Les charges peuvent représenter de 0,1 à 25 %, et mieux de 1 à 20 % en poids du

20 poids total de la composition.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés

avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas altérées par

25 l'adjonction envisagée, et notamment de manière que le profil thermique de la composition reste tel que défini plus haut.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique.

30

La composition selon l'invention est destinée de préférence à être chauffée.

Le chauffage de la composition, notamment en vue de recourber les cils, peut être réalisé après l'application du produit, au moyen par exemple de dispositifs tels que décrits dans le brevet US 5 853 010.

- 5 La composition selon l'invention peut être conditionnée dans un ensemble de conditionnement et d'application (1) comprenant :
- i) un réservoir (2) ;
 - ii) un dispositif (10) pour l'application de ladite composition ; et
 - 10 iii) des moyens de chauffage (53) pour porter ladite composition, simultanément ou postérieurement à son application, à une température supérieure à son point de fusion, et de préférence, supérieure ou égale à sa température de fin de fusion.

En particulier, un autre objet de l'invention est un ensemble de conditionnement et
15 et d'application (1) d'une composition de maquillage et/ou de soin, notamment des cils ou des sourcils, comprenant :

- i) un réservoir (2) ;
- ii) une composition de maquillage et/ou de soin disposée à l'intérieur du réservoir, ladite composition comprenant au moins un polymère
20 filmogène amorphe apte à former un film hydrosoluble,
- iii) un dispositif (10) pour l'application de la composition de maquillage et/ou de soin ; et
- iv) des moyens de chauffage (53) pour porter ladite composition, simultanément ou postérieurement à son application, à une
25 température supérieure à son point de fusion, et de préférence, supérieure ou égale à sa température de fin de fusion.

De préférence, ladite composition comprend au moins un composé lui conférant un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est
30 inférieure ou égale à 10 °C.

Selon un mode de réalisation, les moyens de chauffage sont formés par un dispositif distinct du dispositif ou organe d'application, l'ensemble étant configuré sous forme d'un dispositif de conditionnement et d'application comprenant en

outre un récipient contenant une composition conforme à l'invention. Un tel dispositif peut être conditionné à l'intérieur d'un conditionnement du type blister pack. Les moyens de chauffage peuvent être du type de ceux décrits dans les brevets US 6 009 884 ou US 5 853 010. D'autres dispositifs configurés sous forme
5 d'une pince chauffante (dans le cas des cils) peuvent également être utilisés. De tels dispositifs sont décrits notamment dans le brevet US 6 220 252.

Le kit 1 décrit à la figure 1 comprend un ensemble de conditionnement et d'application 100 du mascara et un dispositif de chauffage 50, séparé de l'ensemble de conditionnement et d'application.

10 Les deux dispositifs 100 et 50 peuvent être vendus ensemble dans un même conditionnement, de type blister pack. L'unité 100 contenant le produit peut être vendue séparément.

L'ensemble de conditionnement et d'application 100 comprend un récipient 2, comprenant la composition selon l'invention, surmonté d'un col fileté 3 dont un
15 bord libre délimite une ouverture 4. Dans l'ouverture 4, est monté un organe d'essorage 5. L'ensemble 100 comprend également un dispositif d'application 10 comprenant un bouchon 11 solidaire d'une tige 13 dont une extrémité comporte un applicateur 12, configuré généralement sous forme d'un arrangement de fibres maintenues entre les deux branches d'un fil de fer torsadé. Une surface intérieure
20 du bouchon 11 est fileté de manière à coopérer avec le filetage du col 3. Ainsi, lorsque l'applicateur 12 et la tige 13 sont disposés à l'intérieur du récipient 2, le filetage du bouchon 11 vient en engagement avec le filetage du col 3 de manière à ce que le bouchon obture de manière étanche l'ouverture 4 du récipient. De tels ensembles de conditionnement et d'application sont bien connus.

25 Le dispositif de chauffage 50 est conforme à ce qui est décrit dans le brevet US 6 009 884. Il comprend principalement une partie de préhension 51 et un capuchon 52. Une batterie est disposée à l'intérieur de la partie de préhension 51, et est connectée à un fil chauffant 53 configuré sous forme d'un enroulement hélicoïdal disposé sur une tige 54. Un « switch » 55 permet de mettre en tension,
30 respectivement d'éteindre le dispositif. Une LED 56, lorsqu'elle change de couleur, indique que le dispositif est à la température requise, et qu'il est donc prêt à être utilisé.

L'alimentation de la partie chauffante via la batterie est en 12 V. La puissance dissipée est d'environ 1 Watt. Le fil chauffant 53 peut être réalisé en un alliage nickel/chrome.

Selon ce mode de réalisation, le mascara est appliqué à froid de manière classique sur les cils au moyen d'une brosse 12 puis chauffé après application :
 5 l'utilisatrice met en engagement la partie chauffante 53 du dispositif 50 avec les cils de manière à porter le dépôt de produit à la température de fusion de la composition.

En refroidissant, la composition revient à son état semi-cristallin, et ceci de
 10 manière très rapide en raison de la faible largeur du pic de fusion. Les cils sont figés dans leur configuration recourbée recherchée et ceci de façon durable.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

15 **Exemples 1 à 4:**

On a préparé les compositions de mascara selon l'invention suivantes :

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Polyacrylate de stéaryle (Intelimer IPA 13-1 de Landec)	12	12	12
Monostéarate de glycéryle oxyéthyléné (30 OE) (Tagat S de GOLDSCHMIDT)	2	2	2
Hydroxyéthylcellulose	1,86	1,86	1,86
Sulfopolyester (Eastman AQ 38 S de EASTMAN CHEMICAL)	***	15	***

Sulfopolyester (Eastman AQ 48 Ultra de EASTMAN CHEMICAL)	***	***	15
Sulfopolyester (Eastman AQ 55S Ultra de EASTMAN CHEMICAL)	15	***	***
Copolymère acrylamide/acrylamido-2-méthylpropane sulfonate de sodium en émulsion inverse à 40% dans un mélange de polysorbate, isohexadécane et sorbitan oléate (Simulgel 600 de Seppic)	1,3	1,3	1,3
Pigments (oxyde de fer noir)	7	7	7
Conservateurs	qs	qs	qs
Eau	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

- Après application de chacun de ces compositions sur les cils puis chauffage du film de composition quelques secondes à l'aide d'une brosse chauffante, ces
- 5 mascaras ont été jugés comme présentant une bonne tenue et permettant un amélioration significative du recourbement des cils.

Exemple 4

- 10 On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

- | | |
|---|-------|
| - Polyacrylate de stéaryle (Intelimer IPA 13-1 de Landec) | 12 g |
| - Sulfopolyester (Eastman AQ 55S de) | 15 g |
| - Cire d'abeille | 3 g |
| 15 - Hydroxyéthylcellulose | 1,6 g |

	- Copolymère acrylamide/acrylamido-2-méthyl propane sulfonate de sodium en émulsion inverse à 40% dans un mélange de polysorbate, isohexadécane et sorbitan oléate (Simulgel 600 de Seppic),	0,95 g
5	- Siméthicone	0,1 g
	- Monostéarate de glycéryle oxyéthyléné (30 OE) (Tagat S de Goldschmidt)	2 g
	- Mono et distéarate de glycéryle (Tegin M de Goldschmidt)	1 g
	- Pigments (oxyde de fer noir)	7 g
10	- Ethanol	3 g
	- Conservateurs	qs
	- Eau	qsp 100 g

Mode opératoire

15

La phase aqueuse est préparée en solubilisant à chaud les conservateurs puis le tensioactif hydrosoluble. Les pigments et les polymères hydrosolubles (hydroxyéthylcellulose et Simulgel) sont introduits puis dispersés pendant quelques minutes. On forme alors l'émulsion en dispersant la phase aqueuse

20 chauffée dans la phase grasse fondue à environ 85°C. Le mélange est ensuite refroidi progressivement jusqu'à température ambiante.

Cette composition de mascara présente un profil thermique caractérisé par les paramètres suivants :

25

- température de début de fusion $T_o = 34,3^\circ\text{C}$
- température de fin de fusion $T_f = 48^\circ\text{C}$
- largeur de pic à mi hauteur $L_f = 4,5^\circ\text{C}$

Le point de fusion de la composition est de 46°C.

30 Exemple 5

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

- Cire de polyoléfine (Performa V260 de

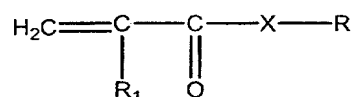
	NEW PHASE TECHNOLOGIES)	0,1	%
	- Polyacrylate de stéaryle (Intelimer IPA 13-1 de Landec)	5	%
	- 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol	0,5	%
5	- Acide stéarique	5,8	%
	- Cire de carnauba	7,3	%
	- D-panthenol	0,5	%
	- Oxyde de fer noir	7,1	%
	- Hydroxyéthyl cellulose quaternisée par chlorure de 2,3	0,1	%
10	epoxypropyl triméthyl ammonium /		
	- Hydroxyéthyl cellulose	0,9	%
	- Siméthicone	0,15	%
	- Polyméthacrylate de sodium dans l'eau à 25 % non stabilisé (DARVAN 7 de VANDERBILT)	1	%
15	- Gomme arabique	3,4	%
	- Cire d'abeille	8,7	%
	- Cire de candelilla	2,5	%
	- Triéthanolamine	2,4	%
	- Polydiméthyl/méthylsiloxane oxyéthylène et oxypropylène (Q2-S220 de DOW CORNING)	0,2	%
20	- Huile de coton hydrogénée	0,5	%
	- Cire de jojoba hydrogénée (de DESERT WHALE)	0,5	%
	- Copolymère acrylate d'éthyle / méthacrylate d'éthyle réticulé en dispersion aqueuse protégée	1	%
25	(Daitosol 5000 AD de DAITO KASEI)		
	- Conservateurs	0,45	%
	- Eau	qsp 100	%

REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable
5
i) au moins un premier composé conférant à la composition un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 10 °C et
ii) au moins un polymère filmogène amorphe apte à former un film
10 hydrosoluble, ledit polymère filmogène amorphe étant présent en une teneur supérieure ou égale à la teneur en premier composé.
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle présente une température de début de fusion T_o supérieure ou égale à 10°C,
15 de préférence supérieure ou égale à 15°C et mieux supérieure ou égale à 20°C.
3. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une température de fin de fusion T_f inférieure ou égale à 90°C,
20 mieux inférieure ou égale à 80°C, et mieux encore, inférieure ou égale à 70°C.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le pic de fusion présente un point de fusion P_f allant de 20°C à 80°C.
- 25 5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le pic de fusion présente une amplitude de température $\Delta T = T_f - T_o$ inférieure ou égale à 30°C.
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce
30 que ledit premier composé a un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 10 °C.

7. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ledit premier composé est choisi parmi les cires, les polymères semi-cristallins, les huiles épaissies par un agent structurant et leurs mélanges.
- 5 8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit premier composé est présente en une teneur allant de 1% à 60%, de préférence de 3% à 55%, mieux de 5% à 50% et encore mieux de 10 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une cire choisie parmi la cire d'olive obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique, l'alcool stéarique, le stéarate de stéaryle, le benzoate de stéaryle, le ditriméthylolpropanetettrastéarate, les acides gras de cire de Montan polyéthoxylés, le ditriméthylolpropanetettrabéhénate, la cire de
- 15 dioctadécylcarbonate et leurs mélanges.
10. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une huile épaissie par un agent structurant.
- 20 11. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable
- i) au moins un polymère semi-cristallin conférant à la composition un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 20 °C et
- 25 ii) au moins un polymère filmogène amorphe apte à former un film hydrosoluble.
12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ledit
- 30 polymère semi cristallin est présent en une teneur allant de 1% à 60%, de préférence de 3% à 55%, mieux de 5% à 50% et encore mieux de 10 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

13. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère semi-cristallin choisi parmi les copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄ à C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C₁₁ à C₁₅, les N alkyl (méth)acrylamides en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les alphaoléfines en C₁₄ à C₂₄, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, avec au moins un ester ou amide d'acide monocarboxylique en C₁ à C₁₀ fluoré ou non fluoré, de formule suivante :



- 15 dans laquelle R₁ est H ou CH₃, R représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ fluoré ou non fluoré et X représente O, NH ou NR₂, où R₂ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ fluoré ou non fluoré.

14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère amorphe est choisi parmi les polyesters obtenus par polycondensation d'au moins un acide dicarboxylique avec au moins un polyol.

15. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'acide dicarboxylique est acide dicarboxylique aromatique comportant un groupement -SO₃M.

16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que M représente un ion Na⁺, Li⁺, K⁺.

17. Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce que l'acide dicarboxylique aromatique est choisi parmi l'acide sulfoisophtalique, l'acide

sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique et leurs mélanges.

- 5 18. Composition selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisée en ce que le polyol est un diol.
- 10 19. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le diol est choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 1,4-butanediol et leurs mélanges.
- 15 20. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère filmogène amorphe a une température de transition vitreuse (Tg) supérieure à 38°C.
- 20 21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce le polymère amorphe a une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 25°C, mieux supérieure ou égale à 30°C, encore mieux supérieure ou égale à 40°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, pouvant aller jusqu'à 120°.
- 25 22. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère filmogène amorphe est présent en une quantité allant de 0,1 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 5 à 30% en poids, et mieux de 10 à 20% en poids.
- 30 23. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin et le polymère filmogène amorphe sont présent en un rapport pondéral polymère filmogène amorphe sur polymère semi-cristallin allant de 0,3 à 3, de préférence de 0,6 à 2 et mieux de 0,9 à 1,5.
24. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase aqueuse.

25. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la phase aqueuse représente de 5 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 5 26. Composition selon la revendication 24 ou 25, caractérisée en ce que la phase aqueuse est épaissie par un agent épaississant.
27. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère filmogène additionnel.
- 10 28. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère filmogène additionnel est présent en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.
- 15 29. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une matière colorante.
30. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la matière colorante est présente en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 15 % en poids.
- 20 31. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est une composition de revêtement des fibres kératiniques.
- 25 32. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications qui précèdent, ladite composition étant, antérieurement, simultanément, ou postérieurement à son application, portée à une température supérieure ou égale à son point de fusion, de préférence supérieure ou égale à sa température de fin de fusion.
- 30



33. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un polymère filmogène amorphe, ladite composition étant simultanément, ou postérieurement à son application, portée à une température supérieure ou égale à son point de fusion, de préférence supérieure ou égale à sa température de fin de fusion.
34. Procédé selon la revendication 32 ou 33, caractérisé en ce que la composition est portée à une température supérieure ou égale à son point de fusion simultanément ou postérieurement à son application sur les matières kératiniques, notamment à l'aide d'un dispositif d'application comprenant des moyens de chauffage.
35. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable :
- i) au moins un premier composé conférant à ladite composition un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 20 °C,
 - ii) au moins un polymère filmogène amorphe apte à former un film hydrosoluble
- , ladite composition étant, simultanément, ou postérieurement à son application, portée à une température supérieure ou égale à son point de fusion P_f , de préférence supérieure ou égale à sa température de fin de fusion T_f .
36. Ensemble de conditionnement et d'application (1) d'une composition de maquillage et/ou de soin, notamment des cils ou des sourcils, comprenant :
- v) un réservoir (2) ;
 - vi) une composition de maquillage et/ou de soin disposée à l'intérieur du réservoir, ladite composition comprenant au moins un polymère filmogène amorphe apte à former un film hydrosoluble,
 - vii) un dispositif (10) pour l'application de la composition de maquillage et/ou de soin ; et

- viii) des moyens de chauffage (53) pour porter ladite composition, simultanément ou postérieurement à son application, à une température supérieure à son point de fusion, et de préférence, supérieure ou égale à sa température de fin de fusion.

5

37. Utilisation d'une composition cosmétique de revêtement des fibres kératiniques, ladite composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable et

- 10 i) au moins un premier composé conférant à ladite composition un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 10 °C,
- iii) au moins un polymère filmogène amorphe apte à former un film hydrosoluble, ledit polymère filmogène amorphe étant présent en une teneur supérieure ou égale à la teneur en premier composé.

15 pour obtenir un film déposé sur les fibres kératiniques homogène et/ou présentant des propriétés de recourbement améliorées.

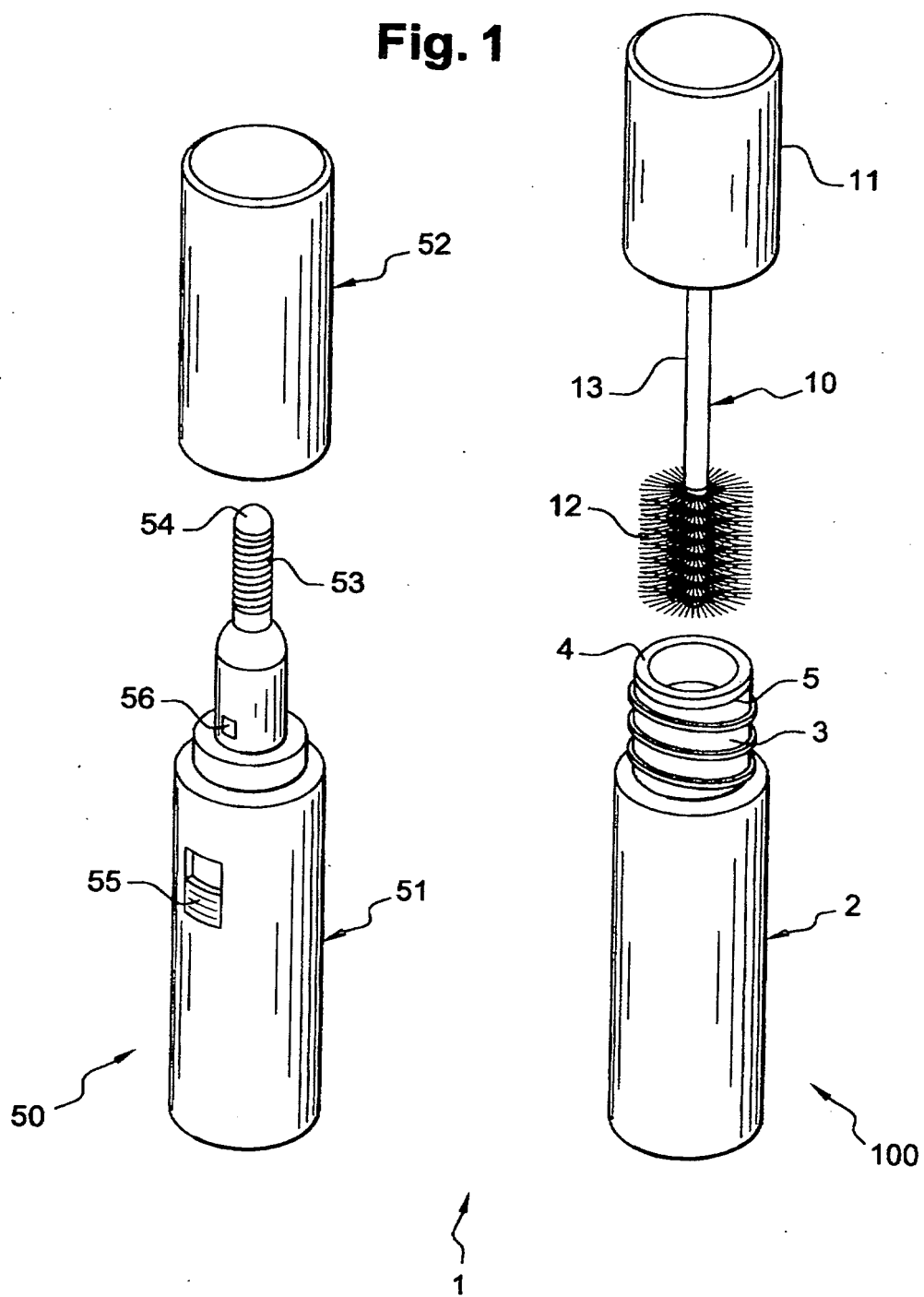
38. Utilisation d'une composition cosmétique de revêtement des fibres kératiniques, ladite composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable et

- 20 ii) au moins un polymère semi-cristallin conférant à ladite composition un profil thermique présentant un pic de fusion dont la largeur à mi-hauteur L_f est inférieure ou égale à 20 °C,
- iv) au moins un polymère filmogène amorphe apte à former un film hydrosoluble,

25

pour obtenir un film déposé sur les fibres kératiniques homogène et/ou présentant des propriétés de recourbement améliorées.

Fig. 1





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA03502/BN/SD	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0351146	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition cosmétique comprenant un polymère filmogène amorphe et présentant un profil thermique particulier			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PAYS	
Prénoms		Karl	
Adresse	Rue	2, Villa des Vignes	
	Code postal et ville	94410	SAINT MAURICE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		OLIVIER-MABILAIS	
Prénoms		Sandrine	
Adresse	Rue	5 bis, rue Henri Thirard - Bat 1 - Appt 68	
	Code postal et ville	94240	L'HAY LES ROSES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 12 Février 2004 Denis BOULARD			

THIS PAGE BLANK (USPTO)